

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что световой выход сцинтилляций от α -частиц в синтетических НРНТ алмазах приблизительно в 3 раза меньше, чем в промышленных сцинтилляторах на основе ZnS:Ag. Время затухания люминесценции в алмазных сцинтилляторах меньше 130 нс, в то время как для ZnS:Ag оно составляет не менее 200 нс. Таким образом алмазный сцинтиллятор уступает ZnS:Ag сцинтиллятору по световому выходу, но превосходит его по быстрдействию.

Быстрый термобарический отжиг при высоких температурах приводит к формированию азот-вакансионных центров люминесценции в алмазе, что может быть использовано для увеличения светового выхода алмазных сцинтилляторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Saada D. Transformation of Diamond (sp³) to Graphite (sp²) Bonds by Ion-Impact / D. Saada, J. Adler, R. Kalish // International Journal of Modern Physics C. – 1998. – Vol. 09, № 01 – P. 61-69.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook, 1–3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg // New York. – 2001. – 502 p.
3. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission – overview and critical remarks / S. Pezzagna [et al.] // New Journal of Physics. – 2011. – Vol. 13. – №. 3. – P. 035024.
4. Влияние условий синтеза на примесный состав монокристаллов алмаза марки СТМ «Алмазот» / Н.М Казючиц [и др.] // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 1449–1461.
5. Lateral scan profiles of the recombination parameters correlated with distribution of grown-in impurities in НРНТ diamond / E. Gaubas [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 47. – P. 15–26.
6. Rapid НРНТ annealing of synthetic Ib-type diamonds / V.N. Kazuchits [et al.] // Carbon. – 2021. – Vol. 174. – P. 180–189.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ВЛАЖНОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА: ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ

М. А. Самарина, В. К. Ксенович, Д. В. Адамчук, В. А. Доросинец

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by*

Исследованы кинетики изменения электропроводности пленок оксидов олова различного структурного совершенства и с разной концентрацией кислородных вакансий в результате процессов адсорбции-десорбции водяных паров на их поверхности в диапазоне значений относительной влажности 0–85 %. Обнаружено, что на знак и величину изменения сопротивления пленок при изменении относительной влажности влияет как их кристаллическая структура, так и концентрация кислородных вакансий. Установлено, что наиболее быстрым временем отклика (~2 с) на изменение относительной влажности характеризуются пленки, в которых преобладает фаза SnO_{2,8} с наибольшей концентрацией кислородных вакансий (~2,3 · 10²⁰ см⁻³).

Ключевые слова: оксиды олова; чувствительность к влажности; кислородные вакансии; кристаллическая структура.

SENSITIVITY TO HUMIDITY OF TIN OXIDE FILMS: INFLUENCE OF CRYSTALLINE STRUCTURE AND OXYGEN VACANCY CONCENTRATION

M. A. Samarina, V. K. Ksenevich, D. V. Adamchuk, V. A. Dorosinets

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)*

The kinetics of changes in the electrical conductivity of tin oxide films of different structural perfection and with different concentrations of oxygen vacancies as a result of the processes of adsorption-desorption of water vapor on their surface in the range of relative humidity values of 0–85 % have been studied. It was found that the sign and magnitude of the change in the resistance of the films during variation of relative humidity are influenced by both their crystalline structure and the concentration of oxygen vacancies. It has been found that the fastest response time (~ 2 s) to a change in relative humidity is inherent for the films with prevailing SnO_{2-8} phase and with the highest concentration of oxygen vacancies ($\sim 2,3 \cdot 10^{20} \text{ sm}^{-3}$).

Key words: tin oxides; sensitivity to humidity; oxygen vacancies; crystalline structure.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных направлений практического использования металлооксидных полупроводников является создание на их основе датчиков газов резистивного типа, принцип работы которых основан на обратимом изменении величины электропроводности таких материалов в результате процессов адсорбции и десорбции окислительных или восстановительных газов на их поверхности [1, 2]. В качестве активного материала для газовых датчиков наиболее часто используются пленки диоксида олова в силу высоких электропроводности и поверхностной адсорбционной способности (из-за естественной нестехиометричности по кислороду), химической и термической стабильности свойств, а также хорошо отработанных технологий синтеза [3]. Следует отметить, что при разработке газовых датчиков необходимо учитывать чувствительность электрических свойств активного материала к относительной влажности атмосферы. Изменение сопротивления пленок диоксида олова при адсорбции и десорбции на их поверхности молекул воды используется также и при разработке датчиков влажности. Для повышения чувствительности датчиков газов и влажности часто используются характеризующиеся высоким отношением поверхности к объему пленки с нанокристаллической структурой, в которых возрастает влияние адсорбированных газовых молекул на электропроводность металлооксидного материала. Нами ранее был разработан метод синтеза пленок оксидов олова, позволяющий получать материалы с различными кристаллической структурой и концентрацией кислородных вакансий [4–6].

Целью данной работы является установление влияния кристаллической структуры и концентрации вакансий кислорода в пленках оксидов олова на их чувствительность к влажности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок оксидов олова проводился методом магнетронного распыления в плазме аргона либо реактивного магнетронного распыления в аргон-кислородной плазме с использованием установки ВУП-5М с последующим отжигом на воздухе. В качестве мишени использовалось олово чистотой 99,99 %. На первой стадии образцы отжигались при температуре 200 °С (близкой к температуре плавления олова) в течение 2 часов, на второй - в диапазоне 300–450 °С в течение 1 часа. Нами ранее было показано, что используемый нами метод синтеза пленок оксидов олова дает возможность получения образцов с варьируемой в широком диапазоне величин электропроводностью [4, 7].

Концентрация носителей заряда в пленках определялась посредством измерения эффекта Холла, а величина их электропроводности – 4-х зондовым методом измерения сопротивления при помощи источника-измерителя Keithley 2450. Для проведения электрических измерений на образцы через маски были нанесены серебряные контакты методом термического испарения.

Рентгеноструктурный анализ пленок оксидов олова проводился на рентгеновском дифрактометре Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Исследования чувствительности к влажности пленок оксидов олова проводились с использованием разработанного в НИЛ физики электронных материалов физического факультета БГУ учебного автоматизированного комплекса для лабораторных работ по исследованию характеристик датчиков влажности.

Измерения кинетики изменения сопротивления пленок при варьировании относительной влажности в рабочей камере установки проводились с использованием источника-измерителя Keithley 2450. Относительная влажность в рабочей камере измерялась коммерческим датчиком влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики чувствительности к влажности пленок оксидов олова нами были отобраны образцы, отличающиеся по своей кристаллической структуре и по величине концентрации свободных носителей заряда (источником которых в нелегированных пленках являются кислородные вакансии). Основные параметры синтеза образцов и их электрические характеристики представлены в таблице 1.

Основные технологические параметры синтеза пленок оксидов олова и их электрические характеристики

Условное обозначение образца	Температура на второй стадии отжига, °С	Содержание кислорода в плазме аргона, об. %	R (300 К), Ом	Концентрация свободных носителей заряда, см^{-3}
1	300	1	254	$4,4 \cdot 10^{19}$
2	375	1	242	$2,3 \cdot 10^{20}$
3	450	0	1765	$1,1 \cdot 10^{18}$

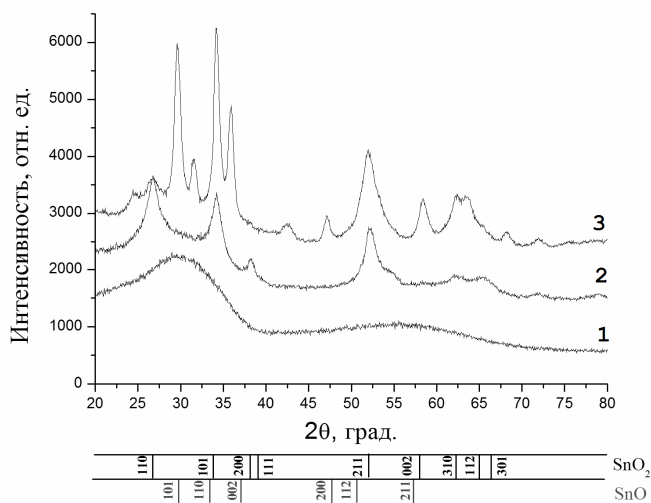


Рисунок 1. Рентгенограммы плёнок оксидов олова, синтезированных в плазме аргона с содержанием кислорода: 1 – 1 об. %, 2 – 1 об. %, 3 – 0 об. %, с последующим отжигом на воздухе при температуре: 1 – 300 °С, 2 – 375 °С, 3 – 450 °С

На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса их синтеза. Как видно из рис. 1, кристаллическая структура пленок зависит как от содержания кислорода в аргон-кислородной плазме, так и от температуры на второй стадии отжига. Пленки оксидов олова, полученные реактивным магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме (с содержанием кислорода 1 об. %) с последующим отжигом при 300 °С, имеют рентгеноаморфную структуру. При этом эти пленки характери-

зуются достаточно высокой электропроводностью. Увеличение температуры на второй стадии отжига до 375 °С полученных реактивным магнетронным распылением пленок приводит к преимущественному формированию характерной для фазы SnO₂ кристаллической структуры. Так, на рентгенограмме таких пленок присутствуют пики, характерные для рассеяния на плоскостях (110), (110), (200), и (211) SnO₂ тетрагональной структуры типа рутила [6]. Высокая электропроводность этих пленок обусловлена большой величиной концентрации свободных носителей заряда в них, источником которых являются сформированные в процессе синтеза кислородные вакансии. Пленки, полученные магнетронным распылением в плазме аргона (без добавления кислорода) и отожженные на второй стадии при 450 °С, также имеют поликристаллическую структуру, в состав которой наряду с фазой SnO₂, входит фаза монооксида олова. Так, на рентгенограммах этих пленок имеются пики, характерные для рассеяния на плоскостях (101) и (200) и тетрагональной структуры SnO [6]. Кроме того, на рентгенограммах этих пленок обнаружены пики, характерные для нестехиометрических фаз Sn₂O₃ и Sn₃O₄.

На рис. 2 представлены кинетики изменения сопротивления пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса их синтеза. Моменты напуска паров воды и их откачки, а также устанавливаемые в рабочей камере при напуске в нее паров воды значения относительной влажности указаны на рисунке. Из рисунка 2 видно, что знак и величина изменения сопротивления, а также время отклика существенно отличаются для образцов, характеризующихся различной кристаллической структурой и отличающихся по величине электропроводности и концентрации свободных носителей заряда в них.

Так, для 1-го образца, имеющего рентгеноаморфную структуру, в момент напуска в рабочую камеру паров воды наблюдается резкое уменьшение сопротивления. После достижения минимального значения сопротивление затем начинает экспоненциально возрастать, достигая исходной величины (а при высокой относительной влажности $\sim 83\%$ превышает величину исходного значения сопротивления). При откачке паров воды наблюдаются обратные процессы: в момент начала откачки сопротивление резко увеличивается, достигая максимальной величины, а затем экспоненциально уменьшается, достигая исходного значения. Время отклика данного образца на изменение относительной влажности составляет $\sim 3\text{--}5$ с.

Для 2-го образца, который имеет нанокристаллическую структуру с преобладанием фазы SnO_2 , в отличие от 1-го образца, в момент напуска в рабочую камеру паров воды сопротивление резко увеличивается. После достижения минимального значения сопротивление затем начинает экспоненциально уменьшаться до близкой к исходной (до момента напуска паров воды) величины. При высокой относительной влажности $\sim 77\%$ впоследствии наблюдается повторное медленное увеличение сопротивления. В момент начала откачки сопротивление 2-го образца резко уменьшается, достигая минимальной величины, а затем экспоненциально увеличивается до значения, близкого к исходному. Данный образец характеризуется наиболее быстрым временем отклика (~ 2 с) на изменение относительной влажности.

Для 3-го образца, характеризующегося наименьшей электропроводностью (в силу невысокой концентрации кислородных вакансий ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и нанокристаллической структурой, в состав которой наряду с фазой

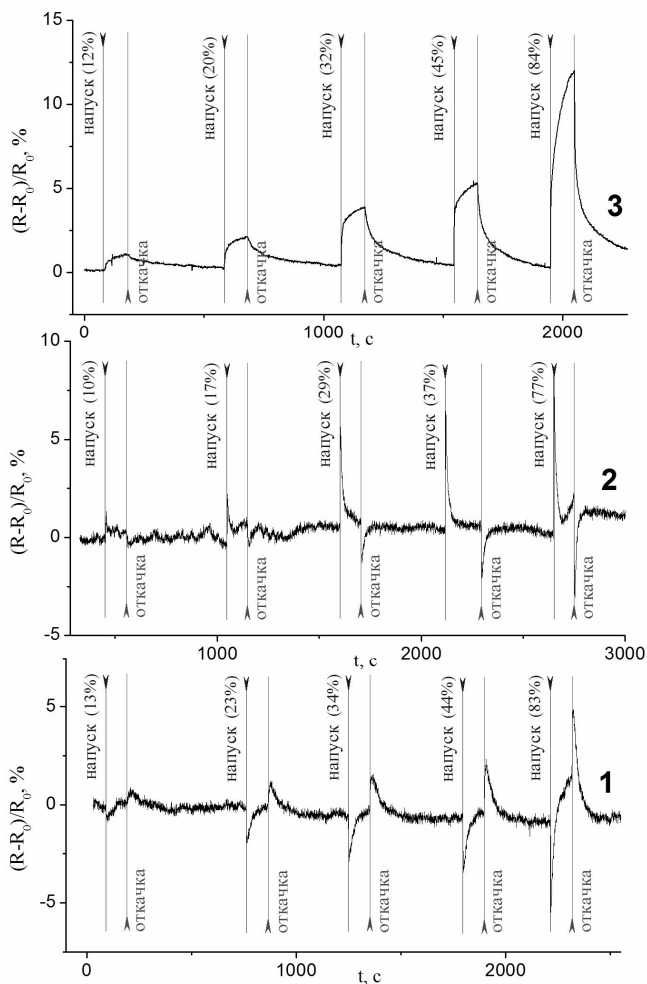


Рисунок 2. Кинетика изменения сопротивления пленок оксидов олова, синтезированных в плазме аргона с содержанием кислорода: 1 – 1 об. %, 2 – 1 об. %, 3 – 0 об. %, с последующим отжигом на воздухе при температуре: 1 – 300°C , 2 – 375°C , 3 – 450°C

SnO₂ входят фазы SnO, Sn₂O₃ и Sn₃O₄, при напуске/откачке паров воды наблюдается экспоненциальное увеличение/уменьшение сопротивления. Для этого образца характерно наиболее медленное время отклика ~5–7 с.

Можно предположить, что для всех 3 типов образцов изменение их электропроводности определяется процессами адсорбции и десорбции паров воды на поверхности пленок. Уменьшение сопротивления при увеличении относительной влажности может быть связано с процессами диссоциативной адсорбции паров воды с образованием гидроксильных групп с участием адсорбированного из атмосферы на поверхностных кислородных вакансиях кислорода, в результате чего возрастает концентрация свободных носителей заряда в образцах [1]. Как известно, при низких температурах (до 150–200 °С) на поверхности диоксида олова атмосферный кислород адсорбируется по механизму физической адсорбции [8]. Для 2-го и 3-го образца с более выраженной нанокристаллической структурой возрастает влияние межзеренных барьеров между расположенными на поверхности кристаллитами на электропроводность образцов. В силу малых размеров зерен (~5-10 нм) они могут быть полностью обедненными свободными носителями зарядами. В этом случае увеличение сопротивления при увеличении относительной влажности может быть объяснено недиссоциативной адсорбцией паров воды. Физически адсорбированный на кислородных вакансиях слой полярных молекул воды может приводить к смещению электронной плотности от поверхности пленок, а также к уменьшению подвижности находящихся вблизи поверхности электронов. Более детальный анализ механизмов изменения электропроводности пленок оксидов олова с различной кристаллической структурой будет сделан в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована чувствительность к влажности пленок оксидов олова, характеризующихся различными электрическими и структурными свойствами. Обнаружено, что знак и величина изменения сопротивления пленок при изменении относительной влажности определяются процессами диссоциативной и недиссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности образцов и зависят как от их кристаллической структуры, так и от концентрации кислородных вакансий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Shankar, P. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases – A review / P. Shankar, J. B. V. Rayappan // *Sci. Lett. Journ.* — 2015. — Vol. 4. — P. 126 (18 pp.).
2. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев [и др.] // *Успехи химии.* — 2004. — Т. 73, № 10. — С. 1019—1038.
3. Кривецкий, В.В. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров / В.В. Кривецкий, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // *Успехи химии.* — 2013. — Т. 82, № 10. — С. 917—941.
4. Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова / Д. В. Адамчук [и др.] // *Приборы и методы измерений.* — 2016. — Т. 7, № 3. — С. 312–321.
5. Адамчук, Д. В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневиц // *Приборы и методы измерений.* — 2019. — Т. 10, № 2. — P. 138—150.
6. Nonstoichiometric tin oxide films: study by x-ray diffraction, raman scattering and electron paramagnetic resonance / V. K. Ksenevich [et al.] // *Lithuanian J. Phys.* — 2019. — Vol. 59, № 4. — P. 179—185.

7. Weak localization in polycrystalline tin dioxide films / V. K. Ksenevich [et al.] // Materials. — 2020. — Vol. 13, № 23. — P. 54151 (14 pp.).
8. Site-Selectively Grown SnO₂ NWs Networks on Micromembranes for Efficient Ammonia Sensing in Humid Conditions / J. Samà [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2016. — Vol. 232. — P. 402–409.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ В КОДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Т. В. Свиридова, М. В. Никонович, В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
sviridova@bsu.by*

Исследование, выполненное с помощью фрактального анализа атомно-силовых изображений и направленное на изучение механизма УФ-стимулированной полимеризации в пленках V₂O₅:MoO₃=3:2, полученных путем конденсации соответствующих оксокислот, показало, что твердофазная полимеризация смешаннооксидных олигомеров протекает по 3D-механизму, результатом чего является радикальное сглаживание микрорельефа оксидного слоя. Продуктом развивающихся в смешаннооксидном слое полимеризационных процессов являются агломераты зерен, состоящие из четко ограниченных псевдокристаллитов нанометрового размера.

Ключевые слова: фотополимеризация; оксосоединения; фоторезисты.

PHOTOINDUCED POLYMERIZATION OF MIXED MOLYBDENUM- VANADIUM OXOCOMPOUNDS IN THE CONDENSED STATE

T. V. Sviridova, M. V. Nikanovich, V. B. Odzhaev, D. V. Sviridov

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T.V. Sviridova (sviridova@bsu.by)*

Investigation of mechanism behind UV polymerization in oxoacid derived mixed oxide V₂O₅:MoO₃ (3:2) films employing fractal analysis of AFM images has evidenced that the solid-state polymerization occurs via 3D polymerization mechanism resulting in the radical smoothing of microrelief of the film. The polymerization processes developed in the mixed-oxide layer yield nuclei agglomerates built of nanometer-sized faceted crystals.

Key words: phopolymerization; oxocompounds; photoresists.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неорганические оксиды рассматриваются в качестве перспективных фоторезистов для литографических приложений [1, 2]. Отличительной чертой оксидных фоторезистов является их высокая чувствительность к излучению, малая дефектность, а также наличие высокой плазмо- и термостабильности, что открывает возможность получения высокоустойчивых масок для глубокого ионного травления и, таким образом, позволяет отказаться от использования сложных многослой-